

干旱地区土壤碳酸钙淀积过程模拟*

段建南

(山西大学黄土高原研究所, 太原 030006)

李保国 石元春 严泰来 朱德海

(中国农业大学资源和环境学院, 北京 100094)

摘要 根据化学热力学过程以及土壤剖面碳酸钙淀积过程的机理, 借鉴前人的建模经验, 构建了干旱地区土壤碳酸钙淋溶淀积过程模型 CAEDP, 并以晋西北黄土丘陵土壤为例进行了验证。结果表明, 本模型仅需输入较少的数据和参数(如月平均气温、作物生育期、土壤水通量等), 即可模拟干旱地区土壤剖面碳酸钙的淋溶淀积过程以及土壤溶液的 pH 值, 可应用于定量估计气候、生物、地形、母质和时间等状态因子以及人类活动对土壤碳酸钙淀积这一缓慢过程的影响, 并可应用于全球变化和土壤变化的量化研究。

关键词 碳酸钙淋溶淀积, 土壤发育过程, 模拟与建模

中图分类号 S151

土壤碳酸钙的淀积过程是干旱地区土壤形成发育的主要过程之一, 也是地球化学过程的主要内容。土壤中的碳酸钙对土壤的物理、化学、生物性状起着重要的作用。含有碳酸钙的土壤, 其交换性复合体几乎全为 Ca^{2+} 离子所饱和, 这对土壤的物理性质, 如结构稳定性、导水性等有良好作用。土壤中的钙可以与许多有机物形成络合物(螯合物), 对土壤腐殖质的稳定性起重要作用。干旱地区土壤中碳酸钙溶液对土壤的缓冲性能、土壤化学反应起着决定性作用。含碳酸钙的石灰性土壤, 其 pH 是由碳酸钙的水解所决定的^[1]。土壤中植物和微生物的许多营养元素(如 P、Mo 等)的有效性在很大程度上受土壤碳酸钙溶液的控制。钙积层是干旱地区土壤发生的普遍特征, 是土壤发育的重要标志。钙积层的深度和厚度不仅反映了土壤发生的环境条件和发育程度, 而且它的隔水、保水性能和物理强度对根系生长的影响等性状, 还制约着农业生产中的土壤利用。

土壤碳酸钙淋溶淀积是一个比较复杂的过程, 影响土壤钙积层形成的状态因子包括气候、母质、时间、地貌和生物群。钙积层的深度强烈地取决于土壤水的流动, 随着年均降雨量的增加而加深。温度通过对蒸散的影响, 在控制土壤水运动中充当了一个重要的角色。母质在很大程度上控制着土壤的持水量, 进而控制降水的湿润深度和碳酸钙淀积深度。生物因子通过以下两方面的作用来影响碳酸钙的淀积: 土壤 CO_2 的浓度(其主要控制

* 本研究得到国家教委跨世纪人才基金和山西省科委自然科学基金的资助

收稿日期: 1998-04-14; 收到修改稿日期: 1999-02-14

土壤 pH 值和碳酸钙的溶解性)蒸散。

建立模型是一个理想的方法,用以综合这些多变的状态因子,对土壤钙积层的发育进行定量描述。第一个专门为预报土壤中碳酸钙淀积而设计的模型是由 Arkley 提出的^[2]。他用降水量、潜在蒸散和土壤持水量来估计在整个年周期通过所指定土壤层的水流的平均量,这些水的通量伴随着土壤内部钙的有效性和溶液中碳酸钙的化学性质一起,被用来估测碳酸钙的淀积。Ahmad 用类似的水平衡模型提出了一个钙积层深度与土壤渗透和土壤质地相关的回归模型^[3]。McFadden 提出了一个修改的 Arkley 模型^[4],包括外部的钙源和一个复杂的碳酸钙化学的过程,用来预报土壤碳酸钙淀积。这几个模型依靠几年的气候资料的估算来决定平均年淋溶指数,在碳酸钙迁移中可能起关键作用的极端事件(例如暴雨)没有明确地考虑进去。这些模型隐含地假设钙在土壤中的移动是随着水一起以质流方式进行。另一个模型认为扩散是碳酸钙淀积的主要机制,但是,根据当前的溶液中钙的浓度、碳酸氢盐浓度和 pH,扩散模型是无效的^[5]。Marion 等提出了一个在美国西南部沙漠地区土壤碳酸钙淀积的区域模型 CALDEP^[4],它是一个基于事件的过程模型,适用于长期模拟,用以评价状态因子对控制碳酸钙淀积的作用,并验证各种假设的更新世气候。该模型对极端降水事件和土壤持水量高度敏感,生物因子通过对土壤 CO₂ 浓度和蒸散速率的控制而在碳酸钙的淀积中起了重要的作用。

1 模型描述

本研究根据 CALDEP 模型^[4]的建模思路,构建了干旱地区土壤碳酸钙淋溶淀积过程模型 CAEDP(A model for CaCO₃ eluviation and deposition process in arid area soils)。模型包括:土壤碳酸钙化学热力学平衡体系,CO₂ 分布参数化,土壤剖面碳酸钙通量。

1.1 土壤碳酸钙化学热力学平衡体系

模型中,土壤碳酸钙化学热力学平衡体系所包含化学平衡方程式为

$$\begin{aligned} \text{CO}_2(\text{g}) &= \text{CO}_2(\text{aq}) \\ \frac{(\text{CO}_2)}{P(\text{CO}_2)} &= K_1 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\text{p}K_1 = 1.14 + 0.0131T \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} &= \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \\ \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{O})(\text{CO}_2)} &= K_2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{p}K_2 = 6.54 - 0.0071T \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{HCO}_3^- &= \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \\ \frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} &= K_3 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\text{p}K_3 = 10.59 - 0.0102T \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{CaCO}_3 &= \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \\ (\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}) &= K_4 \end{aligned} \quad (7)$$

$$pK_4 = 7.96 + 0.0125T \quad (8)$$

式中, K_i 为化学平衡常数; pK_i 为平衡常数的负对数 ($i=1, 2, 3, 4$); T 为温度 ($^{\circ}\text{C}$); $P(\text{CO}_2)$ 为 CO_2 分压 (kPa); 平衡常数式中的圆括号 () 表示离子活度 (为区别, 在后面用方括号 [] 表示浓度)。式 (1) 中的 (g) 表示气态, (aq) 表示液态。平衡常数和温度的函数关系是由温度在 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ 的范围内的平衡数据估算出来的^[6]。式 (8) 中的截距项的确定是为了获得 25°C 时的 $pK_4=8.27$, 这是引自 Marion 等用 50 个石灰性土壤样品在一个固定的 CO_2 浓度 (0.5mg/kg) 25°C 条件下平衡 10 天所得到的平均值^[4]。式 (2)、(4)、(6)、(8) 中的温度 T , 可简化为月平均气温。

离子活度 (α) 和浓度 (c) 的关系为

$$\alpha = \gamma \times c \quad (9)$$

式中 γ 为活度系数, 用 Davies 方程计算^[7]:

$$\log \gamma = -0.505Z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1.0 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (10)$$

式中, Z 为离子的价数; I 为离子强度, 计算式为

$$I = 3.0c(\text{Ca}^{2+}) \quad (11)$$

这是一个纯二价盐溶液的理论关系式^[8]。式 (10) 中的常数 (0.505) 是在 18°C 条件下确定的, 这是假设土壤温度范围 ($0\sim 35^{\circ}\text{C}$) 内的平均值。在两端温度 ($0\sim 35^{\circ}\text{C}$) 条件下, $I = 0.1\text{mol/L}$ 时, 求得二价离子活度系数是在 18°C 活度系数的 $\pm 3\%$ 范围内, 活度系数对温度的这样小的依赖性在模型中被忽略。

对于一个纯碳酸钙系统, 在 pH 值从 $7.5\sim 8.5$ 范围内, 存在以下电离平衡



式中方括号 [] 表示离子浓度。将方程 (1)、(3)、(5) 和 (7) 代入方程 (12) 中, 得

$$\frac{2K_4(\text{H}^+)^2}{\gamma(\text{Ca})K_3K_2K_1P(\text{CO}_2)} = \frac{K_1K_2P(\text{CO}_2)}{(\text{H}^+)\gamma(\text{HCO}_3^-)} + \frac{2K_1K_2K_3P(\text{CO}_2)}{(\text{H}^+)^2\gamma(\text{CO}_3^{2-})} \quad (13)$$

式中 γ 为离子的活度系数。当给出 CO_2 分压时, 用方程 (13) 求氢离子活度, 它对碳酸钙的溶解性具有主要作用。

当由 CO_2 分压和所求的氢离子活度, 求得 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 浓度之后, 即可由方程 (7) 求 Ca^{2+} 的平衡浓度。

因为模型是设计来作为长期模拟的, 简化是不可避免的。在某些土壤中的重要过程, 象离子对、离子交换和石膏的溶解度没有被包含在模型中。钙在碳酸氢盐、碳酸盐之间的离子对在大多数钙质土壤的 pH 范围内一般来说是较小的^[9]。假定在溶液与交换相之间已达到平衡, 存在着稳态分布的离子, 所以模型中没有考虑离子的交换作用^[4]。热力学模型是碳酸钙的溶解度模型, 模型被局限在硫酸盐浓度低的实例中。因为, (1) 硫酸根离子与钙会形成强离子对; (2) 模型中石膏溶解度被忽略了; (3) 方程 (12) 和 (13) 在高硫酸盐浓度情况下是无效的。

1.2 土壤 CO_2 参数的确定

由于缺乏更详细的实测资料, 所以在土壤剖面 CO_2 分压的估计中, 根据土壤剖面 CO_2 分压的一般分布规律, 参考有关文献 [10, 11], 引用 Parada 等的方法^[4], 假定地表的 CO_2 分

压为 0.035kPa, 向下 200cm 土层内随着土壤深度的增加而逐渐提高, 同一土壤深度, 作物生育期 CO_2 分压大于土地休闲期。因此, 用以下一组简化的关系式求得不同时期土壤剖面中的 CO_2 分压:

$$P(\text{CO}_2) = \begin{cases} 0.035 + 0.00275S_d, & RDS = 0, S_d \leq 60; \\ 0.11 + 0.0015S_d, & RDS = 0, 60 < S_d \leq 200; \\ 0.035 + 0.00492S_d, & RDS > 0, S_d \leq 60; \\ 0.201 + 0.00215S_d, & RDS > 0, 60 < S_d \leq 200 \end{cases} \quad (14)$$

式中, $P(\text{CO}_2)$ 为 CO_2 分压 (kPa); S_d 为土层深度 (cm); $RDS = \{0, 1\}$ 为作物相对发育阶段^[12], 其中 $RDS = 0$ 为休闲期, $0 < RDS < 1$ 为生育期, $RDS = 1$ 为成熟期。

1.3 土壤剖面碳酸钙通量

土壤中钙的来源主要是来自钙质和非钙质母质的风化, 大气中由风和降水沉降进入土壤中的钙是非钙质土壤的主要来源。在我国干旱地区的石灰性土壤上大气沉降来源的钙相对很少, 可忽略不计。

剖面土壤水分过程的模拟由土壤分层水分模型提供^[13]。在土壤水分入渗过程中, 通过每层土壤底部的水流被认为该层的淋失液。由于土壤水分入渗是一个相对缓慢的过程, 因此, 假设每次降雨后, 当水分平衡一旦在每层建立, 化学平衡在固相碳酸钙和溶液相钙之间也随之建立, 某层土壤的淋失液即为该层土壤的碳酸钙平衡溶液。由此, 在土壤某层次中的碳酸钙的淀积速率, 为上层流入溶液与该层流出溶液中钙的通量所控制:

$$CAf_i = WAff_{i-1} \cdot CAc_{i-1} - WAff_i \cdot CAc_i \quad (15)$$

式中, CAf_i 为 i 层土壤的碳酸钙通量 (g/m^2); $WAff_{i-1}$ 和 $WAff_i$ 为 i 层土壤水的流入和流出通量 ($1/\text{m}^2$); CAc_{i-1} 和 CAc_i 为 i 层流入和流出的土壤水溶液中碳酸钙的浓度 (g/l)。当 $i=1$ 时 (即表土层), $WAff_0$ 为降水入渗总量, CAc_0 为降水中碳酸钙的浓度。式 (15) 表示每次降水之后, 某层土壤的碳酸钙通量为上层流入量与该层流出量之差。

在温度和 CO_2 分压已知的条件下, 由土壤碳酸钙化学热力学平衡体系中的有关方程式求解土壤溶液的 Ca^{2+} 浓度, 首先要求得氢离子的活度 (或 pH 值), 而求氢离子活度的方程式 (13) 中, 几种离子的活度系数 ($\gamma(\text{Ca})$ 、 $\gamma(\text{HCO}_3)$ 和 $\gamma(\text{CO}_3)$) 仍是未知数, 无法直接求得。因此本研究采取逐步迭代逼近算法求解⁽¹⁾。

2 模拟与结果分析

2.1 模拟

本模型的模拟过程与土壤分层水分模型联合, 包括了气候、生物、地形、母质和时间等状态因子, 可分为三个循环 (图 1): (1) 以每天为时间步长的日循环, 计算分层土壤水分动态; (2) 降水事件循环, 求日降水所产生的分层土壤水和碳酸钙通量; (3) 以年为时间步长的年循环, 根据所需模拟年数, 包括上述两个循环, 求每年的土壤水分和碳酸钙的变化, 并输

(1) 段建南. 干旱地区土壤变化过程量化建模. 中国农业大学博士学位论文. 1997

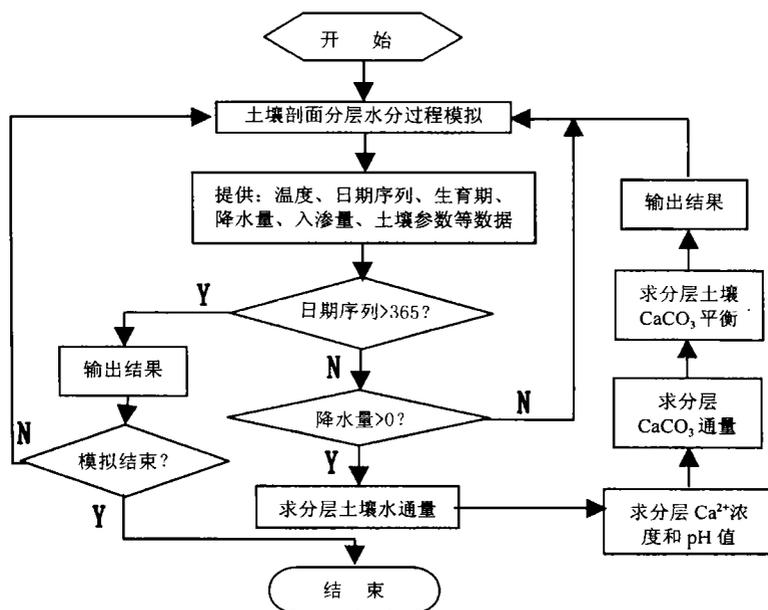


图1 土壤碳酸钙模拟算法流程

Fig. 1 A schematic diagram of the soil CaCO_3 , eluviation and deposition model flowchat

出结果。模拟程序是用 Borland C++ 语言开发的,可在 386 以上微机的 DOS 环境下运行。

以地处黄土丘陵区的晋西北河曲县砖窑沟流域为例,选择了三种土地类型:梁地、坡耕地和沟坝地,进行模拟与验证。模拟过程中气候条件相同,生物、地形和母质因子有差异,运行 100 年,得到土壤剖面各层次碳酸钙的年均变化量和 pH 值(表 1)。

类似环境监测中设土壤本底值的方法,假定初始土壤碳酸钙的分布是均匀的,其含量与该土壤母质中的含量相同(表 1)。根据目前土壤碳酸钙含量的实测值,以本底值和模拟

表1 土壤剖面碳酸钙通量与pH值的模拟结果

Table 1 The simulation results of CaCO_3 flux and pH in soil profiles

土层深度 Soil depth (cm)	梁地 Upland		坡耕地 Slope land		沟坝地 Warp land	
	CaCO_3 ($\text{g}/\text{m}^2 \text{ a}$)	pH	CaCO_3 ($\text{g}/\text{m}^2 \text{ a}$)	pH	CaCO_3 ($\text{g}/\text{m}^2 \text{ a}$)	pH
0~20	-3.15	8.2	-0.84	8.1	-3.46	8.1
20~40	11.64	8.0	3.32	8.3	5.32	8.3
40~60	8.06	7.9	4.49	8.2	9.72	8.5
60~80	3.48	7.8	2.80	8.0	7.29	8.2
80~100	1.74	7.8	1.04	8.0	4.32	8.0
100~150	1.88	7.7	0.98	7.9	4.05	7.8
150~200	0.64	7.7	0.16	7.8	2.03	7.8
母质 CaCO_3 含量 (mg/kg)	100		95		65	
坡度 (°)	3		8		2	

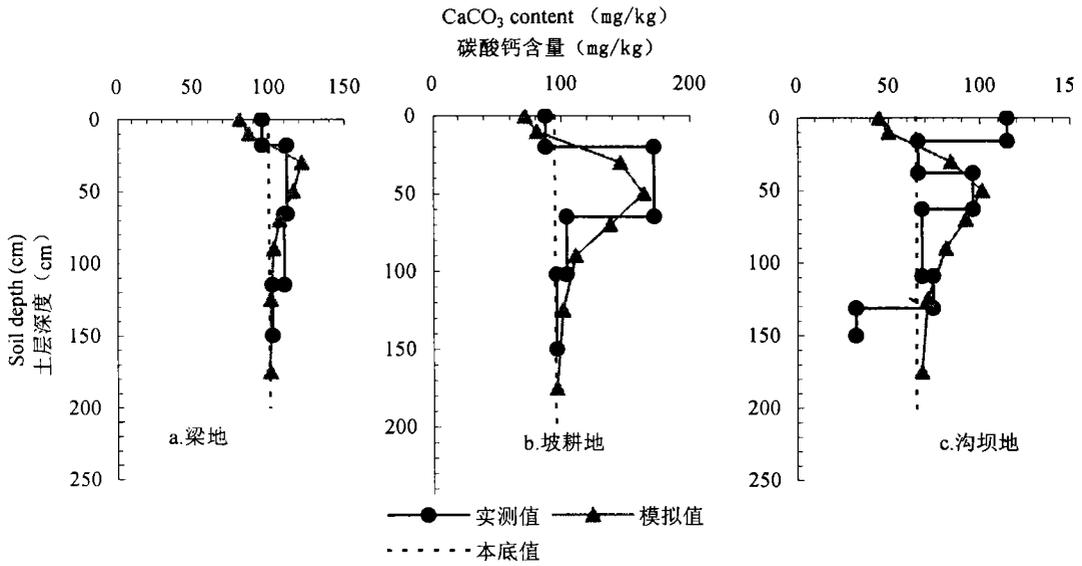


图2 土壤剖面碳酸钙分布

Fig. 2 The distribution of soil CaCO_3 in three soil profiles

所得碳酸钙的年均变化量推算,所模拟的梁地土壤经历了 500 年、沟坝地土壤经历了 1000 年、坡耕地土壤经历了 4000 年的淋溶淀积过程,接近目前剖面碳酸钙含量的分布情况(图 2)。

2.2 模拟结果分析

由表 1 的模拟结果可以看出,在同样的气候条件下,由于土地类型的不同,所产生的地表径流量和入渗量不同,进而导致了土壤剖面中碳酸钙通量的差异。沟坝地土壤层次的水分通量大,土壤碳酸钙通量大于其它两类地。由于梁地比坡耕地水肥条件好,所以碳酸钙通量大,但由于生物因子的作用,通量最大的层次部位较高。由于人类活动的扰动(如平整土地等)程度的不同,坡耕地稳定成土时间最长,沟坝地次之,而梁地相对较短,导致淀积层的明显程度依次为坡耕地 > 沟坝地 > 梁地(图 2)。

从图 2 还可以看出,模拟碳酸钙含量的剖面分布与实测值比较,总体上比较一致。三种土地类型表层碳酸钙含量的模拟值均明显低于实测值,这是由于模型对于从外界输入(如降水、尘土、施肥等)的碳酸钙估计不足。另外,模型没有包括矿物风化产生的碳酸钙,尤其在耕层,生物活动促进矿物风化的作用更加明显。沟坝地由于成土母质的不均一性,以及剖面层次的复杂性,导致剖面碳酸钙分布比较复杂,这在模型中难以充分表达,所以模拟结果仅仅描述了碳酸钙分布的一般性规律。

从图 3 中土壤 pH 实测值与模拟值的比较,可见模拟结果大致反映了土壤剖面 pH 的变化规律,模拟值与实测值的偏差为 $-1.2\% \sim -9.1\%$,模拟值均偏低。这是由于模型仅是实体的一种简化,反映的是土壤溶液中一种相对理想化的状态,与实际土壤溶液的复杂情况以及土壤 pH 的测定方法存在着系统误差。因此,根据相关分析结果表明,模拟值与实测值之间呈显著的($\alpha=0.05$)线性相关($R=0.78$),其相关函数为

$$Y_{ph} = 6.065 + 0.305X_{ph} \quad (16)$$

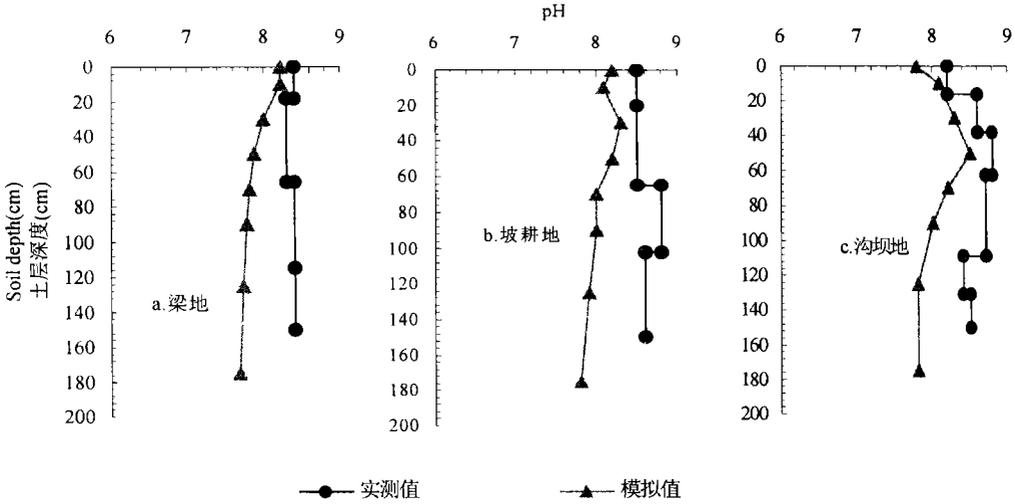


图3 土壤剖面pH值

Fig. 3 The pH values in three soil profiles

式中, X_{ph} 为模型模拟所得 pH 值; Y_{ph} 为经校正的模拟 pH 值。经此校正之后, 模拟值与实测值之间的偏差在 $-3.3\% \sim 4.4\%$ 之间。

3 讨论

土壤碳酸钙的淀积是一个相对缓慢的土壤发育过程, 采用常规的方法, 难以观测其变化过程, 建立数学模型是一个有效的方法。在 CAEDP 模型中, 设计了一系列的迭代逼近算法, 使得在仅给出 CO_2 分压和温度的条件下, 既可快速模拟土壤中复杂的碳酸钙化学热力学过程, 求解土壤溶液中的 Ca^{2+} 浓度和 pH 值, 又不失精度。模拟过程中, 仅需要输入较少的数据和参数 (如月平均气温、作物生育期、土壤水通量等), 即可描述干旱地区土壤剖面碳酸钙淀积过程。

本文推算三种地类土壤碳酸钙淀积所经历的年数, 仅仅是在一种给定的气候条件和人类活动影响下, 稳定土壤剖面发育的模拟结果。由于有史以来的气候波动, 以及不同生产管理水平的变迁, 土壤碳酸钙的淋溶淀积也必然随之变化。据钱林清等对黄土高原近 500 年气候变化的研究^[14], 认为目前处在冷暖交替的第三个温暖期, 以及近 1000 年旱涝气候变化的研究, 认为目前处在湿润期, 并以旱涝交替变化为其特征。所以按目前生物、气候及生产管理水平模拟的结果必然偏高, 以致淀积的时间偏短。因此, 作为长时期的模拟, 则要求考虑气候变化以及生产管理水平的变迁。反过来, 也可以用此模型, 根据土壤剖面碳酸钙的分布状况, 反演环境变化过程。

本研究仅是土壤 pH 值的模拟得到了验证, 由于缺乏碳酸钙淋溶淀积过程的实测资料, 对碳酸钙淀积过程的模拟没有得到直接的验证。尽管如此, 所建模型可以根据 100~200 年的模拟来分别评价气候、生物、地形、母质和时间等状态因子以及人类活动在土壤碳酸钙淀积过程中的作用, 描述一定条件下土壤剖面碳酸钙的一般分布规律以及变化趋势,

推断干旱地区土壤钙积层的发育过程和所处的环境条件。

模型算法结构合理,运行效率高,内聚性强,可作为一个相对独立的子模块与土壤发育过程模型连接^[13],应用于全球变化和土壤变化的定量化研究。

参 考 文 献

1. 于天仁. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987. 352
2. Arkley R J. Calculation of carbonate and water movement in soil from climatic data. *Soil Sci.*, 1963, 96: 239~248
3. Ahmad I. A water budget approach to the prediction of caliche depths. *Publ. Climatol.*, 1978, 31: 1~53
4. Marion G M, Schlesinger W H, Fonteyn P J. CALDEP: A regional model for soil CaCO_3 (caliche) deposition in southwestern deserts. *Soil Sci*, 1985, 139(5): 468~481
5. Marcoux L S. A diffusion model for caliche formation. In: Reeves C C Jr. ed. *Caliche: Origin, Classification, Morphology, and Uses*. Lubbock, Tex.: Estacado, 1976, 182~191
6. Garrels R M, Christ C L. *Solutions, Minerals, and Equilibria*. New York: Harper and Row, 1965
7. Sposito G. *The Thermodynamics of Soil Solutions*. Oxford: Clarendon Press, 1981
8. Marion G M, Babcock K L. Predicting specific conductance and salt concentration in dilute aqueous solutions. *Soil Sci.*, 1976, 122: 181~187
9. Suarez D L. Graphical calculation of ion concentrations in calcium carbonate and /or gypsum soil solutions. *J. Environ. Qual.*, 1982, 11(2): 302~308
10. 腊塞尔 EW(谭世文等译). 土壤条件与植物生长. 北京: 科学出版社, 1979. 318~322
11. 华孟, 王坚. 土壤物理学. 北京: 北京农业大学出版社, 1993. 177~183
12. 宇振荣, 翟志席. 土壤水分对作物生长满足程度模拟模型. *土壤学报*, 1995, 32(4): 458~463
13. 段建南, 李保国, 石元春, 朱德海, 严泰来. 确定人类活动与土壤变化之关系的建模研究. 见: 黄巧云主编. 迈向 21 世纪的土壤与植物营养科学. 北京: 中国农业出版社, 1997. 266~270
14. 钱林清. 黄土高原气候. 北京: 气象出版社, 1991. 336~365

MODELING OF SOIL CaCO_3 DEPOSITION PROCESS IN ARID AREAS

Duan Jian-nan

(Institute of Loess Plateau, Shanxi University, Taiyuan 030006)

Li Bao-guo Shi Yuan-chun Yan Tai-lai Zhu De-hai

(College of Resources and Environmental Science, China Agricultural University, Beijing 100094)

Summary

A model for CaCO_3 eluviation and deposition processes in arid area soils, called CAEDP, was developed based on mechanisms of chemical thermodynamic process and CaCO_3 deposition process in soil profile, and using other experiences in modeling for reference. The model was validated in the north west Shanxi Province, a typical semiarid area. The results showed that the model simulated the processes of CaCO_3 eluviation and deposition and the pH value in arid area soils realistically, using only a few readily available inputs, such as mean monthly temperature, crop growth season, soil water flux, and so on. The model can be used for quantitatively evaluating the effects of factors including climate, biota, topography, parent material, time and human activity on CaCO_3 deposition in soil profile, a relatively slow process in soil development. And the model can also be used for quantitative studies on soil change and global change.

Key words CaCO_3 eluviation and deposition, Soil development process, Simulation and modeling